

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
6 octobre 2005 (06.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/093015 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C10L 1/02**,  
1/18, C07C 67/03

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/000185

(22) Date de dépôt international :  
27 janvier 2005 (27.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0401918 24 février 2004 (24.02.2004) FR  
0401919 24 février 2004 (24.02.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **HILLION, Gérard** [FR/FR]; 10, place du Cassan, F-95220 Herblay (FR). **DELFORT, Bruno** [FR/FR]; 15, rue Broca, F-75005 Paris (FR). **DURAND, Isabelle** [FR/FR]; 70 rue Cramail, F-92500 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BIOFUELS, TRANSFORMING TRIGLYCERIDES INTO AT LEAST TWO BIOFUEL FAMILIES: FATTY ACID MONOESTERS AND ETHERS AND/OR SOLUBLE GLYCEROL ACETALS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN AU MOINS DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ÉTHERS ET/OU ACÉTALS SOLUBLES DU GLYCÉROL

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing biofuels by transforming triglycerides into at least two biofuel families: fatty acid monoesters and ethers and/or soluble glycerol acetals involving at least one transesterification stage consisting in reacting said triglyceride by heterogeneous catalysis with at least one type of primary monoalcohol selected between methanol and ethanol in such a way that at least one type of methyl and/or ethyl ester of fatty acid(s) of initial triglyceride(s) and a glycerol are produced, said products being devoid of sub-products, an esterification stage consisting in reacting glycerol with at least one type of olefinic hydrocarbon having from 4 to 12 carbon atoms and/or an acetalisation stage consisting in reacting glycerol with at least one compound selected between aldehydes, ketones and aldehyde or ketone acetal derivatives.

(57) Abrégé : Un procédé de fabrication de biocarburants par transformation de triglycérides en au moins deux familles de biocarburants monoesters d'acides gras et éthers et/ou acétals solubles du glycérol comprend - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone ; et/ou - une étape d'acétalisation dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins composé choisi parmi les aldéhydes, les cétones et les acétals dérivés d'aldéhydes ou de cétones.

WO 2005/093015 A1

PROCÉDÉ DE FABRICATION DE BIOCARBURANTS ; TRANSFORMATION DE TRIGLYCÉRIDES EN AU MOINS DEUX FAMILLES DE BIOCARBURANTS : MONOESTERS D'ACIDES GRAS ET ÉTHERS ET/OU ACÉTALS SOLUBLES DU GLYCÉROL

L'invention concerne un procédé de fabrication de biocarburants à partir de triglycérides conduisant à un mélange de monoesters d'acides gras et de dérivés solubles du glycérol, à savoir des éthers et/ou des acétals de glycérol.

On désigne par "biocarburants" des carburants ou des constituants pour  
5 carburants constitués de (ou comprenant) un ou plusieurs produits, notamment des produits oxygénés, ayant une origine naturelle. On désigne plus particulièrement par "Biodiesel" un carburant ou un constituant de carburant pour moteurs Diesel constitué de (ou comprenant) au moins un ester alkylique d'acide gras d'origine naturelle, tel qu'un mélange d'esters méthyliques d'huile végétale (colza,  
10 tournesol, etc.).

Le développement massif prévisible du Biodiesel va entraîner la production d'une quantité de glycérol équivalente à environ 10 % en masse du Biodiesel produit. A titre d'exemple, une augmentation de la production de Biodiesel de 1 million de tonnes/an en Europe entraînerait une production associée d'environ  
15 100 000 t/an de glycérol soit environ 50 % du marché du glycérol en Europe. Les secteurs d'applications connus pour le glycérol ne suffisant pas à absorber de telles quantités, il est opportun de rechercher de nouvelles applications pour utiliser cette surproduction. Compte tenu des quantités de glycérol prévisibles, il ne peut s'agir que de produits à forts tonnages.

20 Une des solutions à ce problème consiste à utiliser le glycérol comme base pour carburant. Le glycérol étant intrinsèquement insoluble dans les hydrocarbures, il est nécessaire de le convertir en un(des) produit(s) soluble(s) dans un(des) carburant(s).

Parmi les voies connues pour obtenir des composés solubles dans les  
25 hydrocarbures, on peut citer la transformation du glycérol en éthers, notamment en un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers. Cette opération s'effectue par réaction du glycérol avec de l'isobutène généralement en présence d'un catalyseur acide, selon diverses procédures bien connues de l'homme du métier (voir par exemple le brevet US-A-1 968 033). On sait préparer de la sorte des  
30 compositions solubles dans les hydrocarbures (voir par exemple les brevets US-A-2 841 479, US-A-2 184 956, US-A-5 476 971 et US-A-5 731 476).

On peut aussi citer la transformation du glycérol en un acétal de glycérol. Cette opération peut s'effectuer par réaction du glycérol avec un aldéhyde ou une cétone, généralement en présence d'un catalyseur acide selon diverses procé-

dures bien connues de l'homme du métier. On sait préparer de la sorte des compositions solubles dans les hydrocarbures, comme décrit par le même déposant dans le brevet français FR-B-2 833 607.

5 Dans ces deux cas, la chimie invoquée impose de disposer de glycérol répondant à certaines exigences en terme de qualité et de pureté. Il est impératif que le glycérol soit neutre, qu'il ne contienne aucun sel ou composé minéral ou métallique et que sa teneur en eau soit très faible.

10 Or le glycérol brut obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne répond pas à ces exigences. En effet, les procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel font appel à des catalyseurs homogènes généralement basiques, par exemple la soude, la potasse, les alcoolates de sodium ou de potassium, tels que le méthylate de sodium. Ces catalyseurs, après réaction de transestérification du triglycéride en ester méthylique par le méthanol par exemple, se retrouvent à la fois dans l'ester, 15 généralement sous forme de savons/carboxylates métalliques, par exemple de sodium, et aussi dans le glycérol co-produit sous la forme d'alcoolate par exemple de sodium ou de potassium. Dans tous les cas, lorsque la réaction de transestérification est catalysée par un catalyseur homogène, le glycérol obtenu contient du catalyseur ou le plus souvent un composé issu du catalyseur, par 20 exemple du glycérate de sodium ou de potassium. Dans de nombreux cas, le glycérol contient également de l'eau dans des proportions pouvant aller de quelques % à par exemple 35 % selon le procédé utilisé.

25 Le glycérol brut ainsi obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne peut pas être directement utilisé pour être chimiquement modifié par une oléfine telle que l'isobutène pour conduire à des mélanges d'éthers, car cette réaction exige un glycérol neutre donc exempt d'alcoolate. De plus, la présence d'eau est défavorable au bon déroulement de cette réaction.

30 Ainsi, dans le brevet US-A-6 015 440, il est précisé par exemple que le glycérol issu d'une unité de fabrication de Biodiesel fonctionnant par catalyse homogène devait être neutralisé au moyen de résines cationiques fortes préalablement à l'étape d'éthérification par de l'isobutène.

Le glycérol brut obtenu à partir des procédés conventionnels de fabrication de Biodiesel ne peut pas non plus être directement utilisé pour être chimiquement

modifié par un aldéhyde ou une cétone pour conduire à un acétal, car cette réaction exige un glycérol neutre donc exempt d'alcoolate. De plus, la présence d'eau est défavorable au bon déroulement de cette réaction.

Si le glycérol contenant du catalyseur ou des composés issus du catalyseur  
5 est neutralisé par un acide tel par exemple que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, le glycérol neutre contiendra des sels tels par exemple que des chlorures de sodium ou de potassium ou des sulfates de sodium ou de potassium. Dans ce cas, un traitement pour les éliminer devra être intercalé entre cette étape et l'étape ultime d'incorporation du dérivé éther de glycérol ou du dérivé acétal de  
10 glycérol dans le carburant. Ce traitement consiste généralement en une distillation du produit préparé, qui est coûteuse en investissement et en énergie.

Il existe un moyen d'obtenir du glycérol neutre et exempt de sel ou d'eau. Il consiste à utiliser un catalyseur hétérogène, par exemple selon le procédé décrit dans le brevet FR-B-2 752 242.

15 Ainsi, l'invention fournit un procédé de fabrication d'une composition utilisable comme carburant ou comme constituant de carburant à partir d'au moins un triglycéride formé entre au moins un acide gras et le glycérol, ledit procédé comprenant :

- 20 - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique du ou des acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et
- 25 - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone ; et/ou
- une étape d'acétalisation dans laquelle on fait réagir le glycérol avec au moins composé choisi parmi les aldéhydes, les cétones et les acétals dérivés d'aldéhydes ou de cétones.

30 Deux types de catalyse sont envisageables pour réaliser la transestérification d'une huile végétale en esters méthyliques (ou éthyliques) à partir de catalyseurs hétérogènes : une catalyse en réacteur batch ou une catalyse en continu en utilisant le principe du lit fixe. Généralement, on travaille en continu en lit fixe.

Dans l'étape de transestérification du procédé de l'invention, on peut utiliser tout catalyseur solide fonctionnant en mode hétérogène, choisi en particulier parmi :

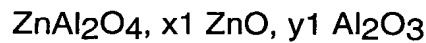
- ceux qui comprennent au moins un oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB (par exemple Zn), IVA (par exemple Ti ou Zr) et VB (par exemple Sb ou Bi) de la Classification Périodique ;
- ceux qui comprennent un mélange d'au moins de l'oxyde d'aluminium avec au moins un autre oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB, IVA et VB ;

et

- ceux qui comprennent au moins un oxyde mixte formé entre l'oxyde d'aluminium et au moins un autre oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB, IVA et VB.

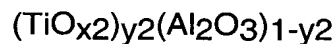
Ainsi, le catalyseur peut comprendre plus particulièrement :

- un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine ou un aluminat de zinc, par exemple de type spinelle, répondant à la formule :



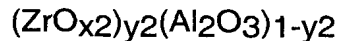
( $x_1$  et  $y_1$  étant compris chacun entre 0 et 2) ;

- de l'oxyde de titane ou un mélange d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



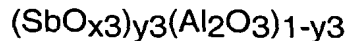
( $x_2$  ayant une valeur de 1,5 à 2,2 et  $y_2$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 1) ;

- de l'oxyde de zirconium ou un mélange d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



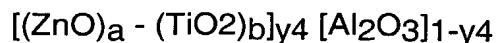
( $x_2$  ayant une valeur de 1,5 à 2,2 et  $y_2$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 1) ;

- un mélange d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :

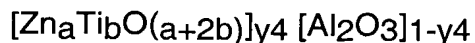


( $x_3$  ayant une valeur de 1,2 à 2,6 et  $y_3$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 0,995) ;

- un mélange d'oxydes de zinc et de titane ou un mélange d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :

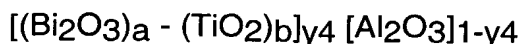


cette formule pouvant également prendre la forme :



(a ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5, b ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et y4 ayant une valeur de 0,005 à 1) ; ou encore

- un mélange d'oxydes de bismuth et de titane ou un mélange d'oxyde de bismuth, d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



(a ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5, b ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et y4 ayant une valeur de 0,005 à 1).

A titre d'exemple, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'extrudés d'un diamètre compris entre 0,5 et 3 mm et est conditionné dans un tube permettant de fonctionner en lit fixe. Le diamètre du réacteur doit être adapté à la production horaire voulue, le tout pouvant être chauffé et résister à la pression. Avec ce type de catalyseur, on peut opérer par exemple de la manière suivante, en une ou plusieurs étapes. On illustre le cas de la préparation des esters méthyliques.

On introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C et de préférence entre 190 et 210 °C, à des pressions de fonctionnement comprises entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1 et de préférence de 0,4/1 à 2/1, et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1. En sortie de ce réacteur, une élimination partielle du méthanol en excès est obtenue par détente, ce qui permet d'éliminer le glycérol formé par simple décantation statique. La conversion en esters méthyliques obtenue est comprise par exemple entre 85 et 97 %.

On peut si on le désire poursuivre la réaction dans un second réacteur. La deuxième étape de catalyse est alors réalisée dans les mêmes plages de conditions opératoires que celles décrites précédemment, ce qui permet d'atteindre une conversion élevée en esters méthyliques, par exemple de 97,5 à 99,5 %. Ces derniers répondant ainsi aux spécifications demandées aux esters carburants. En sortie de ce second réacteur, l'excès de méthanol est totalement éliminé par distillation et une deuxième fraction de glycérol est obtenue par décantation. Elle est mélangée au glycérol de première étape et ce mélange est traité dans un appareil à distiller pour être totalement débarrassé du méthanol.

On peut encore poursuivre cette opération à une température de 100 à 200 °C, de préférence de 140 à 160 °C et à une pression de la pression

atmosphérique à 5 mm Hg, de préférence de 15 à 5 mm Hg, de manière à éliminer les composés de la famille des éthers méthyliques de glycérol présents jusqu'à une teneur inférieure à par exemple 0,6 % poids.

5 Si l'on ne dépasse pas 210 °C lors de l'étape (ou des étapes) de catalyse, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et un glycérol incolore.

10 Dans ce cas, le catalyseur ne se retrouve ni dans l'ester ni dans le glycérol. Aucune opération de neutralisation ni de lavage n'est requise pour éliminer le catalyseur ou un composé issu du catalyseur. Le glycérol ainsi obtenu présente une pureté au moins égale à 98 %. Il ne contient pas de métaux, pas de sels de neutralisation et sa concentration en eau est limitée par celles des produits de départ utilisés lors de la fabrication du Biodiesel, c'est-à-dire l'huile et le monoalcool.

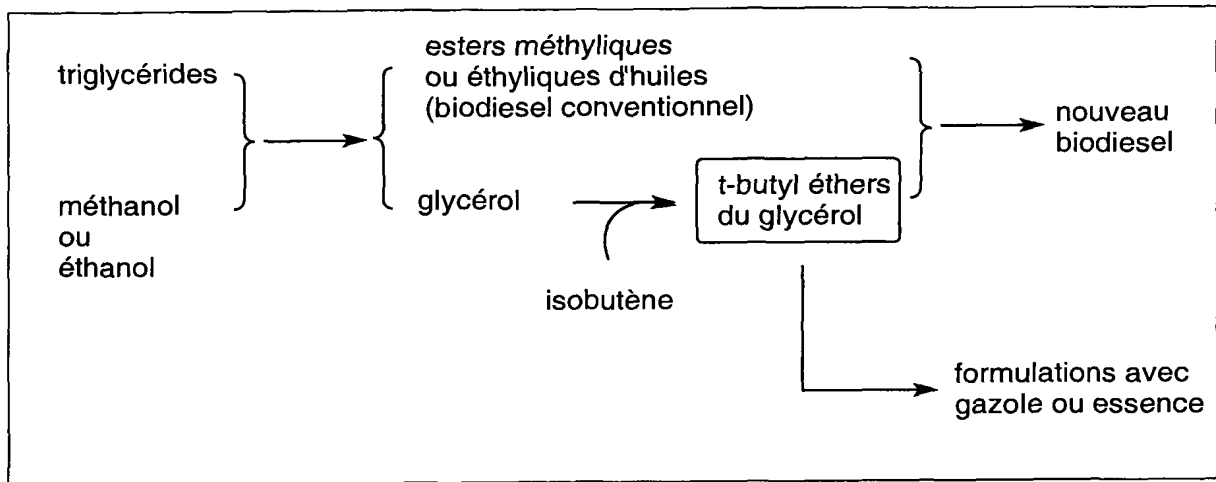
15 Le glycérol obtenu peut être utilisé directement dans une réaction d'éthérification avec de l'isobutène en présence d'un catalyseur acide selon une technologie bien connue de l'homme du métier, et ce sans traitement préalable de ce glycérol. Cette réaction est décrite par exemple dans le brevet US-A-1 968 033.

20 A noter qu'au cours de l'éthérification, on peut faire évoluer la composition du mélange obtenu, soit en modifiant le rapport glycérol/oléfine (par exemple isobutène), soit en jouant sur le temps de séjour du mélange sur le catalyseur.

Le dérivé du glycérol soluble dans les hydrocarbures ainsi obtenu (l'éther de glycérol) pourra être incorporé dans un carburant de type gazole, Biodiesel ou essence.

25 Ainsi, les éthers de glycérol peuvent être introduits dans les carburants diesel à une concentration telle qu'ils sont solubles dans lesdits carburants. On utilise alors selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent de 1 à 20 % en volume. La concentration des éthers de glycérol dans les essences peut aller par exemple jusqu'à 50 % en volume.

30 Sur l'exemple dans lequel le dérivé du glycérol est un mélange de tertibutyl éthers de glycérol, le procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



Le nouveau Biodiesel ainsi obtenu peut, pour sa part, être utilisé pur ou en mélange dans du gazole et le mélange de tertiobutyl éthers de glycérol obtenu peut être incorporé dans un gazole seul ou dans un gazole contenant déjà du Biodiesel ou encore dans un carburant de type essence.

- 5 Dans ce schéma, la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol est éthérifié par de l'isobutène pour obtenir un mélange de mono-, di- et tri-tertiobutyl éthers dont la composition moyenne est équivalente à un di tertiobutyl éther et si la totalité de ce mélange d'éthers est  
 10 incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtient un nouveau Biodiesel dont la composition est proche de 82 % en masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 18 % en masse d'un mélange de tertiobutyl éthers de glycérol. Ce nouveau Biodiesel peut être utilisé tel quel dans un moteur  
 15 diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel. Dans ce schéma, la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Les éthers de glycérol obtenus par le procédé de fabrication selon l'invention peuvent encore trouver d'autres applications, par exemple comme  
 20 solvants, tensioactifs ou co-tensioactifs.

Le glycérol obtenu à l'issue de la ou des étapes de transestérification peut aussi être utilisé directement dans une réaction d'acétalisation avec un aldéhyde ou une cétone ou un acétal dérivé d'un tel aldéhyde ou d'une telle cétone, en



présence d'un catalyseur acide selon une technologie bien connue de l'homme du métier, et ce sans traitement préalable de ce glycérol.

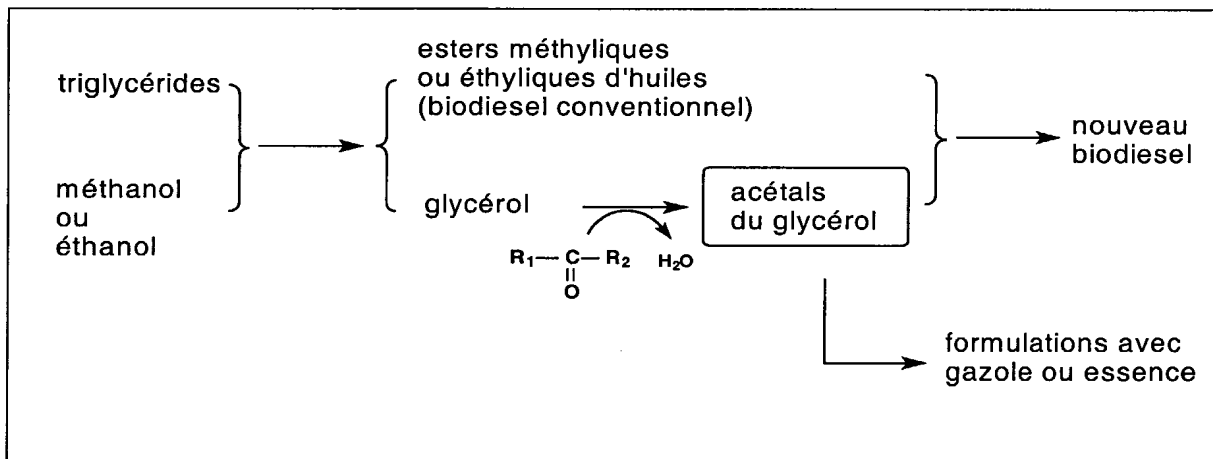
Les réactions d'acétalisation sont décrites par exemple dans les documents suivants :

- 5 J. Gelas : Bulletin Soc. Chimique de France, 1969, n°4, 1300 ;  
 J. Gelas : Bulletin Soc. Chimique de France, 1970, n°6, 2341 ;  
 A J. Shower et coll : Chem. Rev., 1967, vol 67, 427 ;  
 Piantadosi et coll : J. of Am. Chem. Soc., 1958, vol 80, 6613.

10 Le dérivé du glycérol soluble dans les hydrocarbures ainsi obtenu (l'acétal de glycérol) pourra être incorporé dans un carburant de type gazole, Biodiesel ou essence.

Ainsi, les acétals de glycérol peuvent être introduits dans les carburants diesel à une concentration telle qu'ils sont solubles dans lesdits carburants. On utilise alors selon les cas des proportions de 1 à 40 % en volume, le plus souvent  
 15 de 1 à 20 % en volume.

Le procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



20 Le nouveau Biodiesel ainsi obtenu peut, pour sa part, être utilisé pur ou en mélange dans du gazole et l'acétal de glycérol obtenu peut être incorporé dans un gazole seul ou dans un gazole contenant déjà du Biodiesel ou encore dans un carburant de type essence.

Dans ce schéma aussi, la totalité du triglycéride initial est utilisée comme carburant.

Si par exemple la totalité du glycérol obtenu par transestérification d'une huile de colza par le méthanol était acétalisé par de l'acétone pour obtenir du 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane-4-méthanol, appelé aussi parfois solkétal, et si la totalité de cet acétal était incorporé à la totalité de l'ester méthylique de l'huile de colza obtenu, on obtiendrait un nouveau Biodiesel dont la composition serait proche de 87,5 % en masse d'ester méthylique de l'huile de colza et 12,5 % en masse de solkétal. Ce nouveau Biodiesel pourrait être utilisé tel quel dans un moteur diesel ou en mélange en toutes proportions avec du gazole et ou un ester carburant Biodiesel conventionnel.

Les acétals de glycérol obtenus par un procédé de fabrication selon l'invention peuvent encore trouver d'autres applications, par exemple comme solvants, tensioactifs ou co-tensioactifs.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### Exemple 1

Une huile de colza est transestérifiée par du méthanol selon un procédé mettant en œuvre un catalyseur hétérogène constitué d'aluminate de zinc.

Dans un réacteur à lit fixe chauffé à 200 °C et contenant 70 ml d'extrudés constitués d'aluminate de zinc, on introduit en courant ascendant, par l'intermédiaire de pompes doseuses, 35 ml d'huile de colza et 40 ml de méthanol absolu par heure. La pression dans l'appareillage est maintenue entre 5 et 6 MPa. Le mélange réactionnel est ensuite évaporé de façon à ce que la majorité du glycérol formé soit éliminée par décantation.

La fraction surnageante des esters fabriqués contenant environ 94 % en poids d'esters méthyliques est soumise à une seconde étape de catalyse dans des conditions opératoires identiques. Le produit résultant de cette deuxième étape de catalyse est débarrassé totalement de l'excès de méthanol qu'il contient par une étape de distillation. Une deuxième fraction minoritaire de glycérol est obtenue par décantation et est mélangée avec celle obtenue à l'issue de la première étape de catalyse.

Le glycérol est ensuite traité sous vide pour éliminer les traces de méthanol.

Le glycérol obtenu sera utilisé sans traitement complémentaire dans les exemples qui suivent.

**Exemples 2 à 4 : Synthèse de tertibutyl éthers de glycérol**

5 Du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 est introduit sous sa forme brute - c'est-à-dire sans purification ni traitement additionnel - dans un réacteur autoclave équipé d'un système d'agitation et d'un système d'introduction de gaz contenant  
 10 un catalyseur constitué d'une résine échangeuse d'ion de type acide, la résine Amberlyst 15®. Le milieu est porté sous agitation à une température de 50 °C, puis on introduit dans le réacteur une quantité contrôlée d'isobutène. la température est maintenue entre 50 °C et 90 °C pendant 3 heures. Après retour à la température ambiante, l'excès d'isobutène est chassé, le catalyseur est séparé  
 par filtration et les éventuels composés volatils susceptibles d'être présents sont éliminés par évaporation. On obtient un liquide incolore, qui est un mélange de tertibutyl éthers de glycérol.

Tableau 1

Ex.	Réaction d'éthérification		Produits obtenus			
			Composition moyenne			Solubilité du mélange biodiesel/éthers 80/20
	Isobutène/ glycérol	Amberlyst 15/ glycérol	mono- t-Bu éthers	di- t-Bu éthers	tri- t-Bu éthers	
	(moles/mole)	(g/kg)	(%)	(%)	(%)	
2	2,05	5	39	50	8	oui
3	2,5	5	26	59	14	oui
4	2,8	5	20	63	16	oui

**Exemple 5**

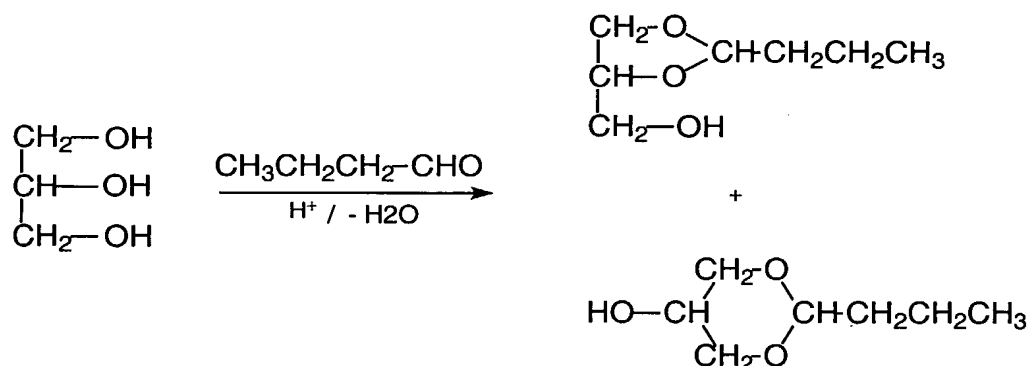
15 Dans un réacteur à lit fixe contenant 50 ml de résine Amberlyst 15® lavée et séchée, on introduit du glycérol obtenu selon l'Exemple 1 et de l'isobutène dans un rapport molaire 1/2,8 en maintenant un débit assurant un temps de séjour de 30 minutes à une température de 80 °C et sous une pression de 1 MPa.

20 A la sortie du réacteur, le cas échéant, on élimine par détente l'excès d'isobutène et, après évaporation d'éventuels oligomères de l'isobutène, on obtient un produit dont la composition est analogue à celle du mélange obtenu dans l'Exemple 4 (voir Tableau 1 ci-dessus).

**Exemple 6**

- Dans un réacteur on introduit 920 g (10 moles) de glycérol obtenu comme décrit dans l'Exemple 1, 790,3 g (10,96 moles) de n-butyraldéhyde et 24 g d'une résine acide Amberlyst 15®. On porte le milieu à 54°C sous agitation pendant 5 7 heures, pendant lesquelles on introduit 120 g de n-butyraldéhyde.

La réaction est la suivante :



Le produit existe en général sous les deux formes isomères représentées ci-dessus.

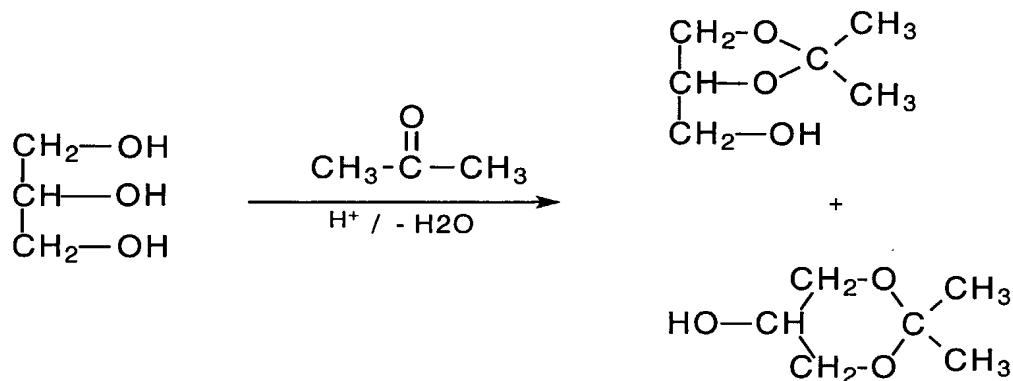
- 10 Après retour à la température ambiante, on procède à l'élimination du catalyseur par filtration, puis le n-butyraldéhyde en excès ainsi que l'eau de réaction sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On recueille 1165 g d'un liquide limpide soluble dans le Biodiesel dans des proportions Biodiesel 80/acétal 20 et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

- 15 C = 56,7 % en masse  
H = 10,1 % en masse  
O = 33,2 % en masse

**Exemple 7**

On reproduit l'Exemple précédent en remplaçant le n-butyraldéhyde par une quantité équimolaire d'acétone et en opérant à une température comprise entre 50°C et 80°C.

5 La réaction est la suivante :



On obtient un liquide limpide soluble dans le Biodiesel dans des proportions Biodiesel 87/acétal 13 et dont l'analyse élémentaire est la suivante :

C = 54,5 % en masse

H = 9,1 % en masse

10 O = 36,4 % en masse

**Exemple 8**

Un réacteur en lit fixe contenant 50 cm<sup>3</sup> d'une résine Amberlyst 15® est alimenté par du glycérol obtenu comme décrit dans l'Exemple 1 et de l'acétone dans un rapport molaire acétone/glycérol de 1,2/1. Le débit des deux réactifs est ajusté de façon que le temps de séjour soit de 30 minutes. La température dans le réacteur est portée et maintenue à 80°C et la pression est maintenue à 5 bar (0,5 MPa). En sortie du réacteur, le milieu est soumis à une détente, puis l'acétone résiduelle ainsi que l'eau provenant de la réaction sont éliminées par évaporation sous pression réduite.

20 Le produit liquide recueilli est introduit dans un second réacteur à lit fixe identique au premier, également alimenté avec de l'acétone selon un rapport massique acétone/effluent du premier réacteur 50/100. La réaction dans ce second réacteur est conduite dans les mêmes conditions que celles décrites pour

le premier. En sortie du deuxième réacteur, le milieu est soumis à une détente, puis l'acétone résiduelle ainsi que l'eau provenant de la réaction sont éliminées par évaporation sous pression réduite.

Le produit liquide recueilli présente les mêmes caractéristiques que celui  
5 obtenu dans l'Exemple 7.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de deux familles de biocarburants à partir d'au moins un triglycéride, formé entre au moins un acide gras et le glycérol, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - 5 - au moins une étape de transestérification dans laquelle on fait réagir par catalyse hétérogène ledit triglycéride avec au moins un monoalcool primaire choisi parmi le méthanol et l'éthanol, pour donner, d'une part, au moins un ester méthylique et/ou éthylique de l'(ou des) acide(s) gras du (ou des) triglycéride(s) de départ, à titre de premier biocarburant, et, d'autre part, du glycérol, ces produits étant exempts de sous-produits ; et
  - 10 - une étape d'éthérification dans laquelle on fait réagir directement (c'est à dire sans traitement chimique préalable) le glycérol issu de l'étape de transestérification avec au moins avec au moins un hydrocarbure oléfinique de 4 à 12 atomes de carbone, de manière à obtenir au moins un acétal de glycérol à titre de second biocarburant ; et/ou
  - 15 - une étape d'acétalisation dans laquelle on fait réagir directement, sans traitement chimique préalable, le glycérol issu de l'étape de transestérification avec au moins composé choisi parmi les aldéhydes, les cétones et les acétals dérivés d'aldéhydes ou de cétones, de manière à obtenir au moins un acétal de glycérol à titre de second biocarburant.
  - 20
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on utilise un catalyseur solide choisi parmi ceux qui comprennent au moins un oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB, IVA et VB de la Classification Périodique.
- 25 3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on utilise un catalyseur solide choisi parmi ceux qui comprennent :
  - un mélange d'au moins de l'oxyde d'aluminium avec au moins un autre oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB, IVA et VB ;
  - 30 et ceux qui comprennent :
    - au moins un oxyde mixte formé entre l'oxyde d'aluminium et au moins un autre oxyde d'au moins un élément choisi dans les groupes IIB, IVA et VB.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'élément des groupes IIB, IVA et VB est choisi parmi le zinc, le titane, le zirconium, l'antimoine et le bismuth.

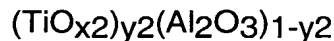
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend :

- un mélange d'oxyde de zinc et d'alumine ou un aluminat de zinc, par exemple de type spinelle répondant à la formule :



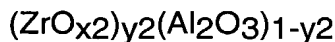
$x_1$  et  $y_1$  étant compris chacun entre 0 et 2 ;

- de l'oxyde de titane ou un mélange d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



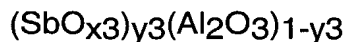
$x_2$  ayant une valeur de 1,5 à 2,2 et  $y_2$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 1 ;

- de l'oxyde de zirconium ou un mélange d'oxyde de zirconium et d'alumine répondant à la formule :



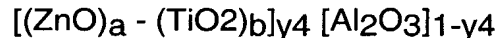
$x_2$  ayant une valeur de 1,5 à 2,2 et  $y_2$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 1 ;

- un mélange d'oxyde d'antimoine et d'alumine répondant à la formule :



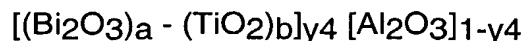
$x_3$  ayant une valeur de 1,2 à 2,6 et  $y_3$ , représentant le rapport massique des deux oxydes, ayant une valeur de 0,005 à 0,995 ;

- un mélange d'oxydes de zinc et de titane ou un mélange d'oxyde de zinc, d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



$a$  ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5,  $b$  ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et  $y_4$  ayant une valeur de 0,005 à 1 ;

- un mélange d'oxydes de bismuth et de titane et les mélanges d'oxyde de bismuth, d'oxyde de titane et d'alumine répondant à la formule :



$a$  ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5,  $b$  ayant une valeur comprise entre 0,5 et 5 et  $y_4$  ayant une valeur de 0,005 à 1.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur un aluminat de zinc de type spinelle répondant à la formule :





x1 et y1 étant compris chacun entre 0 et 2.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en réacteur batch.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que, dans l'étape de transestérification, on opère par une catalyse en continu en lit fixe.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que :
  - l'on introduit de l'huile végétale et du méthanol en courant ascendant dans un réacteur préchauffé à une température pouvant être comprise entre 170 et 250 °C à une pression de fonctionnement comprise entre 3 et 6 MPa, avec une VVH (volume d'huile/ volume de catalyseur/ heure) de 0,3/1 à 3/1 et avec un rapport en poids alcool/huile variant de 2/1 à 0,1/1 ; et
  - en sortie de ce réacteur, on effectue une détente de manière à éliminer au moins partiellement le méthanol en excès et le glycérol formé est éliminé par simple décantation statique ;
- 10 la conversion en esters méthyliques obtenue étant comprise entre 85 et 97 %.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on poursuit la réaction dans une seconde étape de catalyse réalisée dans les mêmes conditions opératoires que dans la première étape de catalyse, de manière à atteindre une conversion en esters méthyliques de 97,5 à 99,5 %.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que l'étape d'éthérification est réalisée entre le glycérol issu de l'étape de transestérification et de l'isobutène, en présence d'un catalyseur acide.
12. Procédé de préparation d'un carburant caractérisé en ce qu'il comprend :
  - 25 - au moins une étape de transestérification et une étape d'éthérification définies comme dans l'une des revendications 1 à 11 ; et
  - l'incorporation dans un carburant de l'acétal de glycérol obtenu.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit carburant est un gazole, un Biodiesel ou une essence.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit carburant comprend l'ester méthylique et/ou éthylique obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 11.
- 5 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que l'étape d'acétalisation est réalisée entre le glycérol issu de l'étape de transestérification et un aldéhyde, une cétone ou un acétal dérivé d'un tel aldéhyde ou d'une telle cétone, en présence d'un catalyseur acide.
- 10 16. Procédé de préparation d'un carburant caractérisé en ce qu'il comprend :  
- au moins une étape de transestérification et une étape d'acétalisation définies comme dans l'une des revendications 1 à 10 et 15 ; et  
- l'incorporation dans un carburant de l'acétal de glycérol obtenu.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit carburant est un gazole, un Biodiesel ou une essence.
- 15 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit carburant comprend l'ester méthylique et/ou éthylique obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 10 et 15.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000185

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C10L1/02 C10L1/18 C07C67/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 578 090 A (BRADIN DAVID S) 26 November 1996 (1996-11-26) claims 1,2 column 3, line 35 - line 46 column 4, line 62 - line 64 column 6, line 1 - line 21 column 8, line 20 - line 33 column 8, line 61 - column 9, line 7 -----	1-14
Y	US 6 174 501 B1 (NOUREDDINI HOSSEIN) 16 January 2001 (2001-01-16) claim 1 column 7, line 18 - line 40 column 8, line 66 - column 9, line 4 column 19, line 10 - line 13 ----- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 2005

Date of mailing of the international search report

08/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/000185

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 331 260 A (INDUSTRIAL MANAGEMENT S.A) 30 July 2003 (2003-07-30) claim 1 -----	1-10, 15-18
Y	FR 2 794 768 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 December 2000 (2000-12-15) claims 1,8-10; examples; table 2 -----	1-18
Y	WESSENDORF R: "GLYCERINDERIVATE ALS KRAFTSTOFFKOMponenten" ERDOEL ERDGAS KOHLE, URBAN, HAMBURG, WIEN, DE, vol. 48, no. 3, 1 March 1995 (1995-03-01), pages 138-143, XP000501434 ISSN: 0179-3187 the whole document -----	1-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2005/000185

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5578090	A	26-11-1996	NONE	
US 6174501	B1	16-01-2001	US 6015440 A	18-01-2000
EP 1331260	A	30-07-2003	ES 2201894 A1	16-03-2004
			EP 1331260 A2	30-07-2003
			US 2003167681 A1	11-09-2003
FR 2794768	A	15-12-2000	FR 2794768 A1	15-12-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000185

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10L1/02 C10L1/18 C07C67/03

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10L C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 578 090 A (BRADIN DAVID S) 26 novembre 1996 (1996-11-26) revendications 1,2 colonne 3, ligne 35 - ligne 46 colonne 4, ligne 62 - ligne 64 colonne 6, ligne 1 - ligne 21 colonne 8, ligne 20 - ligne 33 colonne 8, ligne 61 - colonne 9, ligne 7 -----	1-14
Y	US 6 174 501 B1 (NOUREDDINI HOSSEIN) 16 janvier 2001 (2001-01-16) revendication 1 colonne 7, ligne 18 - ligne 40 colonne 8, ligne 66 - colonne 9, ligne 4 colonne 19, ligne 10 - ligne 13 ----- -/--	1-14

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \* & \* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000185

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 1 331 260 A (INDUSTRIAL MANAGEMENT S.A) 30 juillet 2003 (2003-07-30) revendication 1 -----	1-10, 15-18
Y	FR 2 794 768 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 décembre 2000 (2000-12-15) revendications 1,8-10; exemples; tableau 2 -----	1-18
Y	WESSENDORF R: "GLYCERINDERIVATE ALS KRAFTSTOFFKOMponenten" ERDOEL ERDGAS KOHLE, URBAN, HAMBURG, WIEN, DE, vol. 48, no. 3, 1 mars 1995 (1995-03-01), pages 138-143, XP000501434 ISSN: 0179-3187 le document en entier -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000185

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5578090	A	26-11-1996	AUCUN	
US 6174501	B1	16-01-2001	US 6015440 A	18-01-2000
EP 1331260	A	30-07-2003	ES 2201894 A1	16-03-2004
			EP 1331260 A2	30-07-2003
			US 2003167681 A1	11-09-2003
FR 2794768	A	15-12-2000	FR 2794768 A1	15-12-2000